

**BEST AVAILABLE COPY**

(19)

(11) Publication number:

02283646 A

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(21) Application number: **01101594**(51) Intl. Cl.: **C04B 28/02**(22) Application date: **24.04.89**

(30) Priority:

(43) Date of application
publication: **21.11.90**(84) Designated contracting
states:(71) Applicant: **SHIN ETSU CHEM CO LTD**(72) Inventor: **HAYAKAWA KAZUHISA
NAKAMURA SHINICHIRO
CHIBA TORU**

(74) Representative:

**(54) CEMENT COMPOSITION
FOR EXTRUSION MOLDING**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject cement composition improved in shape retention by blending an inorganic additive containing cement with ground pulp fibers, an alkyl cellulose and/or hydroxylalkylalkyl cellulose and a formalin condensate of a specific allylsulfonate.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. cement is blended with 10-60 pts.wt. inorganic additive such as silica sand to give an extrusion molding material. Then the molding material is blended with 3-15wt.% ground pulp fibers having 5-20µm diameter and 1-10mm length, 0.2-0.5wt.% alkyl cellulose and/or hydroxylalkylalkyl cellulose such as methyl cellulose or hydroxypropylmethyl cellulose having ≥ 800 cps viscosity in 2% aqueous solution at 20°C as a binder and 1/3-2 times as much an anionic surfactant such as formalin condensate of alkyl-substituted or nonsubstituted

allylsulfonate as the binder to give a
cement composition for extrusion
molding.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

平2-283646

⑤Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成2年(1990)11月21日
 C 04 B 28/02 6737-4G
 //(C 04 B 28/02 6737-4G
 16:02 C 6737-4G
 24:38 C 6737-4G
 24:22
 審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭発明の名称 セメント押出成形用組成物

⑮特 願 平1-101594

⑯出 願 平1(1989)4月24日

⑰発 明 者 早 川 和 久 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
 ⑰発 明 者 中 村 紳 一 郎 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
 ⑰発 明 者 千 葉 徹 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
 ⑰出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

明 細 書

1. 発明の名称

セメント押出成形用組成物

2. 特許請求の範囲

1. 押出成形材料中、3-15重量%のバルブと、0.2-0.5重量%のアルキルセルロース及び/またはヒドロキシアルキルアルキルセルロースと、アルキル基置換もしくは非置換アリルスルホン酸塩のホルマリン縮合物とを含むセメント押出成形用組成物。

2. アルキルセルロース及び/またはヒドロキシアルキルアルキルセルロースの2%水溶液の20℃での粘度が8000cps以上である請求項1記載のセメント押出成形用組成物。

3. アルキル基置換もしくは非置換アリルスルホン酸塩のホルマリン縮合物の添加量がアルキルセルロース及び/またはヒドロキシアルキルセルロースの添加量の1/3-2倍である請求項1記載のセメント押出成形用組成物。

4. バルブが直径5-20μ、長さ1-10mmに

粉砕されたものである請求項1記載のセメント押出成形用組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はアスベスト代替品としてバルブを使用したセメント押出成形用組成物、特に、セメント硬化不良を改善した押出成形組成物に関するものである。

(従来技術)

近年、セメントに対し、20重量部程度のアスベスト繊維、骨材などを添加した混合物に水を添加・混練したものを所望のダイス形状に押出成形することによって、セメント板体及び、アスベスト/セメント板などが作られ、建築物の外壁材、屋根材、床材などに用いられている。このような押出成形品の製造において使用されるアスベスト繊維は補強繊維として添加した場合、混練中の分散が極めて良く、さらに押出成形時に混練物に与える成形性能に優れ、また、保水性能も有している。また、押出成形品の寸法安定性の付与ならびに必要

強度形成のため行う170℃以上高温度における水蒸気圧力釜による養生においても、アスベストが有する耐熱性により強度補強繊維としての十分な効果を発揮することができる。

上記に示すような、押出成形体製造に必要な補強繊維性能、すなわち分散性、保形性、保水性、耐熱性を同時に有する繊維としてはアスベストは他に類のない繊維としてもっぱら押出成形用の補強繊維として使われている。

しかしながら、近年アスベストの有する独特な繊維形状に起因するとみられる発ガン性が問題となっており、アスベストを用いないか、もしくはその添加量を極力少なくした系で良好な押出成形体を得る技術の完成が望まれている。アスベストに代わる繊維として、すでに有機系の繊維が検討されてきているが、いずれも分散性、保形性、保水性能が悪く、さらに有機系の繊維のため耐熱性が悪いものが多く、高温水蒸気圧力養生ができない繊維もある。またコスト面からも補強強度の良いものは、アスベストに比べてかなり高価なもの

になっており、アスベスト以外の繊維の使用は難しいものになっている。

しかし、パルプ繊維については、天然に産出する繊維であり、比較的成本が安く、分散性についてもアスベストには及ばないものの、他の有機繊維にくらべて優れており、さらにはこのパルプ繊維を一定量添加したものは、従来のアスベスト／セメント押出成形では困難であった、釘打ち、引きへの適応性が高まり、建築物の外装材などへの取付けが容易になる利点があることから、パルプ繊維がアスベストにかわる繊維として有望とされている。

一方、アスベスト含有のセメント押出成形においても、押出成形時にはその成形用組成物に多くの圧力がかかり、アスベストの有する保水性能だけでは成形体内に均一に水を保水させ良好な押出成形をすることができず、また、押出成形体が凝結固化するまでの間組成物同士を粘着させ、成形体をそのままの形状で保持することが困難であるため、有機系のバインダーが使用される。これら

バインダーとしては特公昭43-7134にあるような、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースなどの水溶性セルロースエーテル、ポリアクリル酸ソーダ、ポリエチレンオキサイドなどの合成水溶性高分子、カゼインなどが提唱され、中でもセメント、骨材などの分散性能に優れ、保水性能と粘着性に優れるアルキルセルロース及び／またはヒドロキシアルキルアルキルセルロースがもっぱら使用されている。パルプを含有するセメントの押出成形においても、これらバインダーを使用することが必要不可欠となっており、その例としては、特公昭55-51748にガラス繊維にパルプ繊維（セルロース繊維）を少量添加し、メチルセルロースなどのバインダーを添加する旨の記載があり、さらに、特公昭63-1276にはパルプ繊維（セルロース繊維）に一時発泡した球形樹脂を添加したセメント押出成形をメチルセルロースなどのバインダーを用いて行うことで引き、釘打ち可能な成

形体を得る旨が記載されている。

（発明が解決しようとする課題）

しかしながらこれら特許のように天然のとりわけ精製度の低いパルプ繊維を添加するとパルプ繊維中に残存しているリグニン成分が溶出し、セメントの凝結時間を著しく遅延させるため、特開昭63-256558にはセメント硬化促進剤を使用することが記載されている。一方、メチルセルロース、ヒドロキシアルキルメチルセルロースなどは、パルプ／セメント系における押出成形には、前述のごとく、保水性、保形性、パルプ分散のため必要不可欠のものであるが、これらを添加すると特開昭55-19581に記載されているとおり、セメントの凝結時間に遅れを生ずる。このため、押出成形中に成形組成物が硬化して成形困難となるのを防ぐため、セルロースエーテルの使用量を減少させることが望ましい。しかしながら、特に、パルプ含有のセメント押出成形ではかかるメチルセルロースまたはヒドロキシアルキルメチルセルロースの添加量を多くしないと、押出成形は不可能で

あり、そのため、パルプ繊維中のリグニン成分によるセメント硬化遅延作用に加え、多量のメチルセルロースまたはヒドロキシアリルメチルセルロースの添加によるセメント硬化不良が生じるという問題点があった。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、かかる事実に対し、鋭意検討の結果、セメント押出成形用バインダーとして添加されているアルキルセルロース及び／またはヒドロキシアリルアルキルセルロースの1/3-2倍のアルキル基置換もしくは非置換アリルスルホン酸塩のホルマリン縮合物を添加することにより、セメント押出成形組成物の成形性が向上し、使用するバインダー添加量を10-50%削減でき、セメント凝結時間遅延による硬化不良のない押出成形ができることを見出し、本発明を完成した。

本発明に使用するアルキルセルロース及び／またはヒドロキシアリルアルキルセルロースとしては、水溶解可能なものであればどのようなものでも良く、メチルセルロース、ヒドロキシプロピ

ルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース、エチルセルロースなどがあげられる。その置換度としては水溶解しうる置換度範囲であれば問題なく、メトキシ含有量にして20-35%、ヒドロキシアリル含有量にして2-20%程度が望ましい。特開昭55-19581に記載されるように、セメントの凝結を遅延させないように置換度の高いセルロースエーテルの使用が望ましいと考えられるが、置換度を高くしすぎると水不溶となり本来のセルロースエーテルの押出成形性改善の機能を有しなくなる。セルロースエーテルの分子量に相当する水溶液の粘度としては、JISウペローデ粘度系No.4で測定される20℃での2%水溶液の粘度が8000cps以上のものを使用する。粘度が8000cps未満であると、粘性が低く、本発明を適用してもセメント凝結時間を100分以上遅らせる程度の添加量使用しないと、押出成形が困難となる。

使用するアルキル置換もしくは非置換アリルスルホン酸塩のホルマリン縮合物は、従来から陰イ

オン界面活性剤として公知のものであり、市販品としては、マイティ100(花王(株)製)、デモールN(花王アトラス社製)などがあげられる。その添加量としては使用するバインダー量の1/3-2倍以内とする。1/3以下だと添加することで使用するバインダーの添加量が削減できず、2倍以上添加しても、その効果に変化がないところから添加が無意味となる。

本発明に使用されるバインダーの添加量としては、セメントの凝結時間を特に遅延させないように少ない添加量とすることが望ましいが、押出成形材料に対し、0.2-0.5重量%の範囲で添加される。0.2重量%未満であると、バインダー効果が発揮できず押出成形は不良となる。また0.5重量%を越えると、成形体の硬化不良が見られ本発明の効果が出ない。

本発明に使用するパルプ繊維は直径5-20 μ 、長さ1-10mmに粉碎されたもので、押出成形材料に対して3-15重量%の範囲で添加する。この範囲より細いかまたは、短いパルプを使用するか、

添加量が少ない場合は、十分な補強強度が出ない。こな範囲より太いか、または長いパルプを使用するか、添加量が多いと、セメントペーストとの混練物の流動性が極めて悪化するため、バインダー添加量を多く必要とすることになり、本発明の目的を達しなくなる。

押出成形に使用されるセメント材料としては、通常のポルトランドセメントの他、アルミナセメントなどの特殊セメントも使用できる。

セメントに加えて添加する無機添加物としては、ケイ砂、ケイソウ土、レンガ質材料などの軽量化及び補強効果など目的に見合う押出成形用組成物のいずれも使用可能であり、添加量としては、セメント100重量部に対し、10-60重量部が望ましい。さらに追加添加する補強繊維としては、アスベストも使用できる。その添加量としては5重量%未満が好ましく、5重量%以上とすると、成形用組成物の流動性が改善されるため、本発明なくしても低添加量のセルロースエーテルで押出成形可能となる。

アスベスト以外の補強繊維として、合成繊維などの長さ1-6mmカット品などを用いる場合には、本発明の効果は阻害されないが、あまり多く添加するとセルロースエーテルの必要添加量も多くなるので5%未満とするのが好ましい。

(実施例)

以下本発明を実施例及び比較例により説明する。

実施例1-6および比較例1-7

別表1、2に示す配合の混合物を、双腕型ニーダーにより混練し、石川時(株)性真空押出機Y-22型より幅75mm、厚さ6mmのシートを押出成形し、成形性を比較した。

セメント：アサノ普通ポルトランドセメント

ケイ石：鳥屋根社 A級No.30 平均粒径9-12μ粉砕品

パルプ繊維は、ウッドパルプチップ(5mm角厚み2mm)を衝撃粉砕装置(ビクトリーミル)で粉砕し、下記に示すように、直径、長さを調整した。

パルプ繊維1：直径8-15μ、長さ1-3mm

パルプ繊維2：直径20-30μ、長さ15-20mm

パルプ繊維3：直径3μ、長さ0.1-0.8mm

メチルセルロース：信越化学工業(株)製 SMタイプ

ヒドロキシプロピルメチルセルロース：信越化学工業(株)製 SHタイプ

粘度：2%水溶液の20℃粘度をJISウペローデ粘度計No.4で測定

成形性：成形品の両端が切れたものを×、切れなかったものを○とした。

表面状態：表面にパルプが突き出し、デコボコしているものを×、デコボコのないものを○とした。

釘打ち性：押出成形後、25℃養生硬化し、180℃オートクレーブ養生した成形体に直径3mmの釘を打ち、成形体に割れを生じなかったものを○、割れが生じたものを×とした。

別表に示すように、実施例1-6のセメント押出成形用組成物は、養生硬化時間も短く、成形性、表面状態、釘打ち性とも良好のものが得られた。

(発明の効果)

本発明のセメント押出成形用組成物は、成形性、押出成形直後の保形性を向上せしめ、成形後の養生時間を遅延することなく、パルプを使用した押出成形品を能率良く製造することができる。

特許出願人 信越化学工業株式会社

第1表

		成分(重量%)					ヒドロキシプロピルメチルセルロース(粘度)					許容 10000cps メチルセルロース	マイティ100	デモールN	水	成形性	成形後25℃で硬化に要する養生時間(時間)	表面状態	釘打ち性
		セメント	ケイ石	バルブ繊維1	バルブ繊維2	バルブ繊維3	アスベスト繊維	8000cps	15000cps	30000cps	100000cps	180000cps							
実施例	1	50	11.5	8			5					0.3		0.3	25	○	12.5	○	○
	2	50	16.5	8				0.5						0.3	25	○	12.8	○	○
	3	50	16.1	8								0.5		0.3	25	○	12.8	○	○
	4	50	16.6	8							0.2		0.4		25	○	12.1	○	○
	5	50	10.5	15						0.5			0.3		24	○	12.8	○	○
	6	50	20.7	3				0.5					0.3		26	○	12.8	○	○

第2表

		成分(重量%)					ヒドロキシプロピルメチルセルロース(粘度)					増粘 10000cps メチルセルロース	マイティ100	デモールN	水	成形性	成形後25℃で硬化に要する養生時間(時間)	表面状態	釘打ち性
		セメント	ケイ石	バルブ繊維1	バルブ繊維2	バルブ繊維3	アスベスト繊維	8000cps	15000cps	30000cps	100000cps								
比較例	1	50	16.5			8					0.5		0.3		25	○	12.8	○	×
	2	50	16.5		8					0.5			0.3		25	×	12.8	×	○
	3	50	23.7	2					0.3				0.2		24	○	12.8	○	×
	4	50	15.1	8						0.4			0.05		27	×	12.6	×	○
	5	50	16	8				0.5							27	×	12.8	○	×
	6	50	16	8					1.0						27	×	18.0	○	○
	7	50	16	6										0.2	27	×	12.0	×	○